

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 05-004031

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

B01D 71/68

B01D 71/82

(21)Application number : 03-181537

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 27.06.1991

(72)Inventor : HARADA YOSHIYUKI  
TERAMOTO TAKEO**(54) HYDROPHILIC SEPARATION MEMBRANE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrophilic separation membrane excellent in water holding property which is effective for concentrating, separating and refining means.

CONSTITUTION: A hydrophilic separation membrane having an asymmetric structure or a three-dimensional net-like structure is obtd. from a mixture of sulfonated polysulfone having 9,9-bis(phenyl)fluorene as a skelton and a resin having 9,9-bis(phenyl)fluorene skelton but no ionic group. Thereby, since the membrane consists of the mixture of the resin having heat resistant ion exchange group and the resin having no ionic group, it has heat resistance against high-pressure steam sterilization, hydrophilicity, and water holding effect.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-4031

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/68		8822-4D		
71/82	5 0 0	8822-4D		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-181537

(22)出願日 平成3年(1991)6月27日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 原田 佳幸

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

(72)発明者 寺本 武郎

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

(74)代理人 弁理士 井上 雅生

(54)【発明の名称】 親水化分離膜

(57)【要約】

【目的】 本発明は、濃縮、分離、精製手段に有効な保水性に優れた親水化分離膜を提供する。

【構成】 9、9-ビス(フェニル)フルオレンを骨格に有するスルホン酸化ポリスルホンとイオン性基を持たない9、9-ビス(フェニル)フルオレンを骨格に有する樹脂との混合物により、非対称構造または3次元網目構造を有する親水化分離膜を得ることができる。

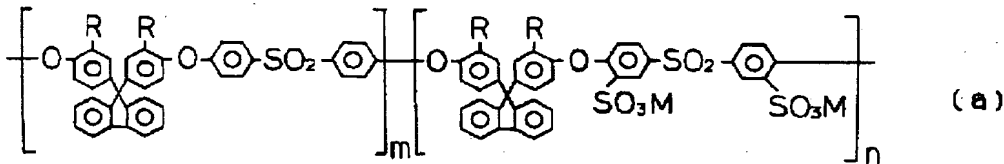
【効果】 本発明は耐熱性のイオン交換基を有する樹脂とイオン性基を持たない樹脂との混合物からなる膜であるため、高圧水蒸気滅菌にたいする耐熱性および親水性保水性が付与される。

## 【特許請求の範囲】

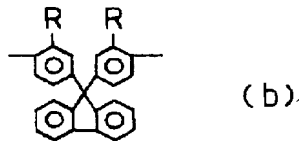
【請求項1】 繰り返し単位 (a) で表されるスルホン酸化ポリスルホンと式 (b) のモノマー単位を有するが実質的にイオン基をもたない樹脂との混合物からなり、膜の断面構造が非対称構造を持つ親水化分離膜。 (但 \*

\*し、m、nは繰り返し単位数、RはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Mは水素、アルカリ金属、テトラアルキルアンモニウムのいずれかを示す。)

## 【化1】



## 【化2】



【請求項2】 繰り返し単位 (a) で表されるスルホン酸化ポリスルホンと式 (b) のモノマー単位を有するが実質的にイオン基を持たない樹脂との混合物から成り、かつその膜表面から断面にわたる構造が3次元網目構造を有する親水化分離膜。

【請求項3】 膜を構成する高分子のうちのスルホン酸化ポリスルホン含有量が、5～50%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項および第2項記載の親水化分離膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医薬品製造プロセス等における濃縮、分離、精製手段に有効な保水性に優れた親水化分離膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】逆浸透膜、限外濾過膜、および精密濾過膜等の分離膜は海水淡水化、純水製造、排水処理と中水回収、液状食品の濃縮、医薬品製造プロセスにおける分離、精製等広範な産業分野で利用され、その用途範囲も拡大している。

【0003】特に食品や医薬品製造プロセスに分離膜を用いる場合には、衛生面を維持するために滅菌可能であることが望ましく、さらに操作が簡単であるという点から高圧蒸気滅菌可能であることが望ましい。

【0004】この目的のために、芳香族縮合系のポリスルホンやポリアミドを素材とする高圧蒸気滅菌可能な耐

熱性分離膜が報告されている。

20 【0005】しかしながら、これらの耐熱性素材は一般的に親水性が悪く、高圧水蒸気滅菌後の膜の性能は、膜構造中の水が失われるために透水性などの膜性能の低下が著しい。

【0006】膜に親水性を持たせる方法として、特開昭63-99325に示されているように水溶性高分子であるポリビニルピロリドンに成膜液中加入し、成膜後に架橋させる方法などがあるが、水溶性であるが故に成膜中の水溶性高分子濃度の制御が困難であったり、さらに成膜後の架橋処理も必要である。

30 【0007】また特公平1-22009で提唱されているように膜の表面にスルホン化試薬を作用させて膜の親水化を上げる方法があるが、膜の断面構造部の水が失われた場合には水に対する漏れ性が低下する。

【0008】また、スルホン酸化したポリスルホンから膜を作る試みもなされているが、膜強度の低下あるいは、スルホン酸化率をあげると湿式成膜時の凝固が遅くなるなどの問題がある。

40 【0009】しかもイオン交換性樹脂のみで得られる膜はその含水量が低下した場合の膜収縮が著しく、膜性能に変化が起こり易い。

【0010】膜が親水性であるためには、膜素材すべてが親水性である必要はなく、膜中の水が透過する構造部分の表面が親水性であれば良いと考えられる。

【0011】従って、親水性の低い素材と親水性の素材を混合して成膜し、親水性の高分子が水の透過に寄与する構造表面に有効に配置することができれば、上記問題である膜の含水量の低下やあるいは含水量が低下した場合の膜収縮の程度が軽減されることが考えられる。

50 【0012】しかも架橋処理などの後処理も特に必要とせず、耐熱性の素材を選べば高圧蒸気滅菌にも供する事

3

が可能な膜が得られると考えられる。

【0013】さらに、水溶液中の分離の対象物であるコロイドや細菌類は負に帯電しているため、親水性の高分子として負のイオンを有する高分子を用いれば、そのイオン交換能および膜汚染の防止が期待できる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題を解決したものであり、耐熱性でイオン交換能を有するスルホン酸化ポリスルホンと実質的にイオン基を持たない高分子を膜素材とすることにより、親水性に優れた膜を提供することを目的とするものである。

\*

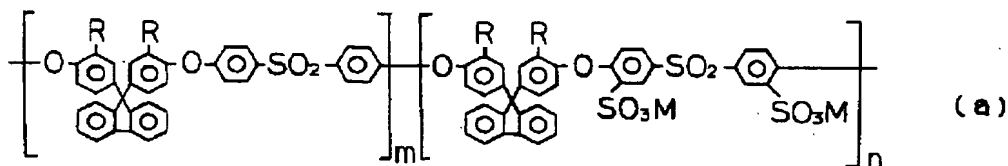
4

\*【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、繰り返し単位(a)で表されるスルホン酸化ポリスルホンと式(b)のモノマー単位を有するが実質的にイオン基をもたない樹脂との混合物からなり、膜の断面構造が非対称構造を持つ親水化分離膜。(但し、m、nは繰り返し単位数、RはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Mは水素、アルカリ金属、テトラアルキルアンモニウムのいずれかを示す。)

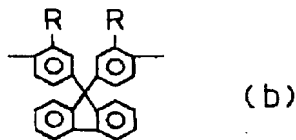
【0016】

【化3】



【0017】

【化4】



※フルオレン、炭酸カリウムを含むトルエン中、120

℃、15時間反応させてカリウム塩を得、これをジメチルアセトアミドに入れ、これに4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニックナトリウムおよび4,4'-ジクロロジフェニルスルホンを目的とする量比で入れたのち、160℃、24時間の反応で得ることができる。

30

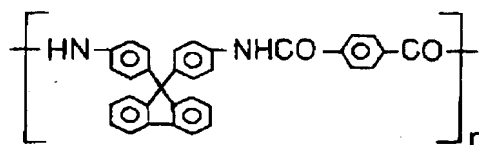
【0018】および、繰り返し単位(a)で表されるスルホン酸化ポリスルホンと式(b)のモノマー単位を有するが実質的にイオン基を持たない樹脂との混合物から成り、かつその膜表面から断面にわたる構造が3次元網目構造を有する親水化分離膜である。

【0019】式(a)で表されるスルホン酸化ポリスルホン樹脂は、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)※ポリアミド

【0020】本発明で用いられる式(b)のモノマーを有するが実質的にイオン基を持たない高分子としては式(a)で表されるスルホン酸化ポリスルホンを溶解する溶媒に可溶であれば特に限定されるものではないが、次のような樹脂が挙げられる。

【0021】

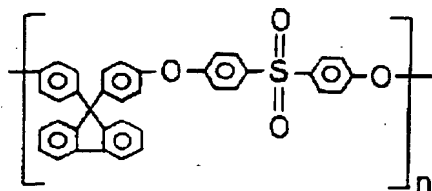
【化5】



【0022】

【化6】

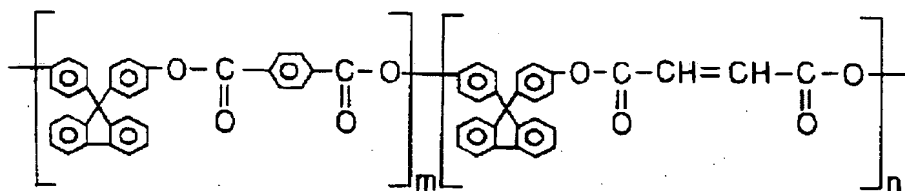
## ポリエーテルスルホン



【0023】

ポリエステル

【化7】



【0024】などを用いると得られる膜は高压蒸気滅菌が可能であり好ましい。

【0025】従って、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒にイオン基を持たない高分子と共に式(a)のスルホン酸化ポリスルホンを溶解し、成膜原液とする。

【0026】この成膜原液を2重環状のノズルの環状口から吐出し、同時にノズル中心口からは水などの凝固液を吐出し、下方に位置する凝固槽へ導くことで保水性に優れた親水性非対称構造の中空糸分離膜が得られる。

【0027】この様にして得られる膜は表面の孔が0.01μm以下の限外濾過膜として用いられる。

【0028】一方、0.01μm以上の孔を有し、膜断面が3次元網目構造を有する膜の製造方法は、良溶媒として極性非プロトン有機溶媒とそれに可溶な実質的にイオン基を持たない高分子、式(a)の繰り返し単位を有するスルホン酸化ポリスルホンを溶解し、さらに貧溶媒として1価または多価アルコールを混和して成膜液を調整して行われる。

【0029】貧溶媒としては、エチルアルコールやメチルアルコールなどの1価アルコールあるいはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールが用いられる。

【0030】成膜原液の組成は用いる高分子によって異なるが良溶媒100重量部に対し高分子イオン性基を持たない高分子と式(a)のスルホン酸化ポリスルホンを合わせた高分子量10~30重量部、貧溶媒20~300重量部である。

【0031】2重円環状ノズルの中心口より吐出される溶媒は高分子に対する上記良溶媒または多価アルコール

20 類、カルボン酸類などのような急激な高分子凝固を導かない溶媒と水との混合溶媒が用いられる。

【0032】この様にして得られる成膜原液は、ある温度(相分離温度)以上では、均一に溶解した透明な溶液であるが、相分離温度以下では、不透明に相分離した状態となる。

【0033】さらに成膜原液に電解質などを加えても、相分離を起こす成膜原液を得ることは可能である。

【0034】2重円環状ノズルの中心口よりこのようにして調整された成膜原液を、その相分離開始温度以上の温度、好ましくは相分離温度より5~10℃高い温度でノズルより吐出し、ノズルから下部凝固槽までの間でノズル中心口から吐出される凝固液または空中雰囲気によって相分離開始温度以下に冷却しながら下部凝固槽に導くことで膜表面から断面にわたって3次元網目構造を有し、膜表面には0.01μm以上の孔を有する保水性に優れた親水化膜が得られる。

【0035】ノズル吐出後の成膜原液を冷却するために、凝固液、凝固槽および空中の雰囲気温度は相分離温度より10℃以上低いことが好ましく、その温度が低いほど膜の3次元構造が明瞭となる。

【0036】かくして得られる膜はコロイドの除去や除菌などに用いられる精密濾過膜として使用できる。

【0037】以上述べた非対称分離膜および3次元網目構造を有する膜に用いられる式(a)のスルホン酸化ポリスルホンのスルホン酸化率は、繰り返し単位あたりスルホン酸化率が5~70%であるものが好ましく目的とする膜に合わせて選択すれば良い。

【0038】また、スルホン酸化率70%以上では水溶性となるために部分架橋して水不溶性にして用いる必要がある。

【0039】一方、スルホン酸化率が5%以下の場合には親水性に乏しくなるため適当ではない。

【0040】さらに、膜を構成する高分子に占めるスルホン酸化ポリスルホンの量は、全高分子のうち5~50%であることが好ましく、50%以上では十分な強度の膜が得られにくく、5%以下では本発明の目的とする効果的な親水性膜とならない。

【0041】以上、中空糸膜の製造法を例にして本発明手法を述べたが、成膜原液をガラス板にキャストしてから凝固槽に浸漬すれば、中空糸膜とは別のタイプの平膜

【0042】

【作用】本発明の分離膜はイオン性基を持たない高分子に親水性のスルホン酸化ポリスルホンを混合して成膜することにより、スルホン酸化ポリスルホンが膜の水透過に寄与する構造表面に有効に露出し、その結果保水性に優れ、しかも、イオン性基を持たない高分子として耐熱性の素材を選べば、高圧水蒸気滅菌も可能な膜が得られる。

【0043】また、イオン性基を持たない高分子とスル\*20

\*スルホン酸化ポリスルホンとからなる成膜原液に貧溶媒を加えて成膜することで3次元網目構造を有する保水性に優れた膜が得られ、いずれの膜も医薬品製造プロセスにおける分離精製などに有効であり、前者の膜は限外濾過膜として、後者は精密濾過膜として用いられる。

【0044】

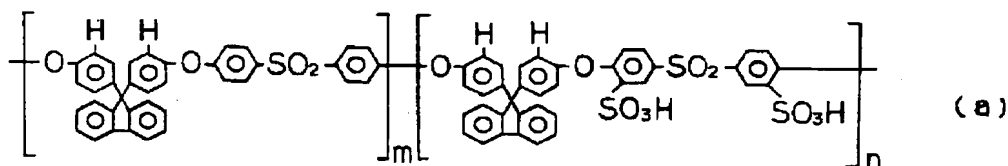
【実施例】次に実施例を用いて本発明を具体的に示す。

【0045】

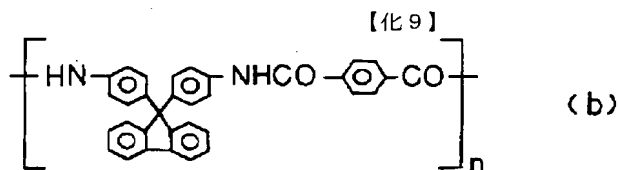
【実施例1】式(a)で表される繰り返し単位を有するスルホン酸化ポリスルホン樹脂6重量部(スルホン酸化率50%)に式(b)で表されるポリアミド14重量部、塩化リチウム5重量部をN、N-ジメチルアセトアミド100重量部に溶解し、成膜原液を調整し、2重環状ノズルの環状口から成膜原液を吐出し、ノズル中心口からは凝固液として水を吐出し、下部に位置する凝固槽に導き外径0.8mm、内径0.5mmの中空糸膜を得た。

【0046】

【化8】



【0047】



【0048】分子量1万、および7万のデキストランを0.1%含む水溶液を用い、90%排除される分子量として分画分子量を求めたところ、分画分子量8000が得られた。また、透水速度は70  $l/m^2 \cdot h \cdot (kg/cm^2)$  であった。

【0049】また、121℃、20分の高圧水蒸気滅菌を行った後で性能を測定したところ、分画分子量8000、透水速度67  $l/m^2 \cdot h \cdot (kg/cm^2)$  となり、透水速度の低下は僅かであった。

【0050】

【実施例2】N-メチル-2-ピロリドン100重量部に塩化リチウム5重量部と式(a)であらわされる繰り返し単位を有するスルホン酸化ポリスルホン(m/nは40/60)5重量部、式(b)の繰り返し単位を有するポリアミド10重量部、エチレングリコール43重量部とを溶解して調製された成膜原液は、その粘度の変化測定により相分離開始温度35℃と求められた。

【0051】環状口の外径1.0mm-中心部の外径0.7mmの2重円環状ノズルを用い、膜表面から断面全体にわたって3次元網目構造を有する中空糸膜を得

た。

【0052】得られた膜の透水速度は、 $2,500 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ であり、膜表面には断面から続いて開孔した $0.2 \mu\text{m}$ の孔が観測された。また、蒸気滅菌した後の透水速度の低下はほとんど起こらなかった。

【0053】さらに、完全に乾燥させた膜を水蒸気滅菌にさらした後測定したところ、透水速度は90%復帰した。

【0054】

【比較例1】式(b)で表されるポリアミド20重量部、塩化リチウム5重量部をN、N-ジメチルアセトアミド100重量部に溶解し、成膜原液を調整し、2重環状ノズルの環状口から成膜原液を吐出し、ノズル中心口からは凝固液として水を吐出し、下部に位置する凝固槽に導き外径 $0.8 \text{ mm}$ 、内径 $0.5 \text{ mm}$ の中空糸膜を得た。

【0055】実施例1と同様に中空糸膜の性能を求めたところ、分画分子量8000、透水速度 $45 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{kg/cm}^2)$ であった。

【0056】また、 $121^\circ\text{C}$ 、20分の高圧水蒸気滅菌\*20

\*を行った後で性能を測定したところ、分画分子量7000、透水速度 $25 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{kg/cm}^2)$ となり、透水速度の低下が起こった。

【0057】

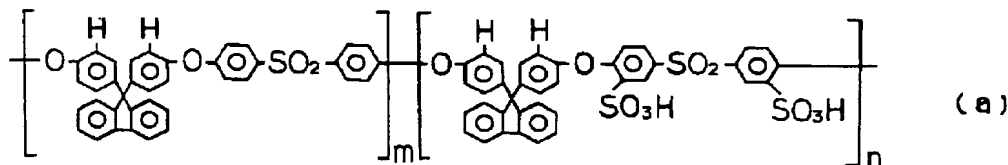
【比較例2】式(a)で表されるスルホン酸化ポリスルホン(m/nは50/50)20重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に溶解し、中空糸の成膜を試みたが、凝固が遅く、充分な強度および多孔質とはならなかった。

【0058】

【実施例3】式(a)で表される繰り返し単位を有するスルホン酸化ポリスルホン樹脂6重量部(スルホン酸化率50%)に式(c)で表されるポリスルホン14重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に溶解し、成膜原液を調整し、2重環状ノズルの環状口から成膜原液を吐出し、ノズル中心口からは凝固液として水を吐出し、下部に位置する凝固槽に導き外径 $0.8 \text{ mm}$ 、内径 $0.5 \text{ mm}$ の中空糸膜を得た。

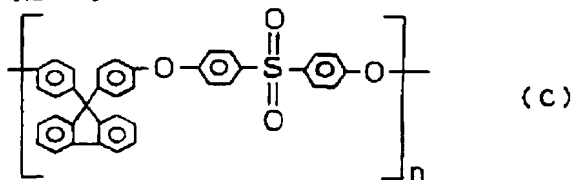
【0059】

【化10】



【0060】

【化11】



【0061】実施例1と同様の測定により、分画分子量7000が得られた。また、透水速度は $60 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{kg/cm}^2)$ であった。

【0062】また、 $121^\circ\text{C}$ 、20分の高圧水蒸気滅菌を行った後で性能を測定したところ、分画分子量7000、透水速度 $56 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{kg/cm}^2)$ となり、透水速度の低下は僅かであった。

【0063】

【実施例4】N-メチル-2-ピロリドン100重量部 50

に式(a)であらわされる繰り返し単位を有するスルホン酸化ポリスルホン(m/nは40/60)5重量部、式(c)の繰り返し単位を有するポリスルホン10重量部、エチレングリコール43重量部とを溶解して調製された成膜原液は、その粘度の変化測定により相分離開始温度 $35^\circ\text{C}$ と求められた。

【0064】環状口の外径 $1.0 \text{ mm}$ —中心部の外径 $0.7 \text{ mm}$ の2重円環状ノズルを用い、膜表面から断面全体にわたって3次元網状構造を有する中空糸膜を得た。

【0065】得られた膜の透水速度は $1,600 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ であり、膜表面には断面から続いて開孔した $0.1 \mu\text{m}$ の孔が観測された。また、蒸気滅菌した後の透水速度の低下はほとんど起こらなかった。

【0066】さらに、完全に乾燥させた膜を水蒸気滅菌にさらした後測定したところ、透水速度は90%まで復帰した。

11

## 【0067】

【発明の効果】本発明の分離膜はスルホン酸化ポリスルホンとイオン性基を持たない高分子よりなるため保水性および透水性に優れており、しかも、イオン性基を持たない高分子として耐熱性の素材を選べば、高圧水蒸気滅菌も可能な膜が得られる。

12

【0068】また、イオン性基を持たない高分子とスルホン酸化ポリスルホンとからなる成膜原液に貧溶媒を加えた成膜方法で3次元網目構造を有する保水性に優れた膜が得られ、いずれの膜も医薬品製造プロセスにおける分離精製などに有効である。